

УДК 641.18

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ШЕЛУХЕ ЛУКА

Ивлева С.В.

Научный руководитель канд. техн.наук Кондратюк Т. А.

*Торгово – экономический институт*

Несомненно, лук известен, конечно, всем. О его полезных целительных свойствах знали еще до нашей эры. Его широко применяют в кулинарии, косметологии, медицине. Однако, беря луковицу в руки, мы стараемся быстрее ее очистить от внешнего ряда шелухи и сразу выбрасываем ее в мусорное ведро. Проблема заключается в том, что не всем известно о полезных свойства лукавой шелухи.

Луковая шелуха отличается богатым составом различных биологически активных компонентов. Среди них можно, в первую очередь, отметить рутин (или витамин Р).

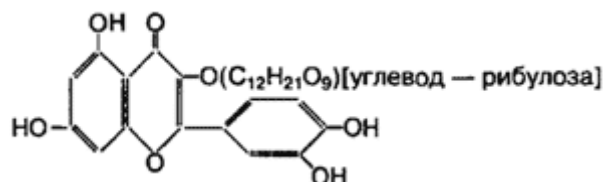


Рис. 1. Витамин Р (рутин)

Витамин Р (рутин) участвует в окислительно-восстановительных реакциях и стимулирует тканевое дыхание, а также регулирует проницаемость капилляров. Такое действие витамина Р взаимосвязано с витамином С, что обусловило создание медицинских препаратов, улучшающих состояние стенок кровеносных сосудов, регулирующих кислотообразующую функцию желудка, процессы желчеобразования, скорость восстановительных реакций в организме. Суточная потребность в витамине Р 35-50 мг в сутки.

Витамин Р впервые выделен из кожуры лимона в 1936 г. венгерским биохимиком А. Сент-Дьердьи.

Химическая формула рутина  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , молекулярная масса 610,52 г/моль.

Это сильнейший антиоксидант, биофлавоноид, состоящий из дисахарида и кверцетина.

Результаты исследования, приведенные в литературе, показали, что в луковой шелухе содержится антиоксидант, бифлавоноид – кверцетин.

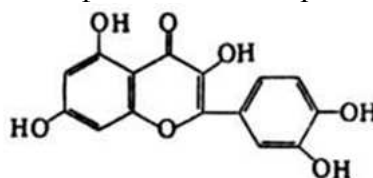


Рис. 2. Кверцетин

Кверцетин (3,5,7,3'-пентаоксифлавоноид) – это натуральное биологически активное вещество, относится к группе витамина Р, является агликоном рутина. Химическая формула  $C_{15}H_{10}O_7$  Молярная масса 302,236 г/моль, жёлтые кристаллы Плотность 1,799 г/см<sup>3</sup>

Кверцетин является противовоспалительным, бактерицидным, иммуностимулирующим и противоаллергическим средством, улучшает эластичность и

упругость кровеносных сосудов, предотвращает инфаркты и инсульты. Кроме того, согласно научным исследованиям, кверцетин останавливает развитие онкологических опухолей и усиливает действие витамина С. Суточная потребность в аскорбиновой кислоте в зависимости от интенсивности труда и возраста составляет для мужчин 64-108 мг и для женщин 55-79 мг

Яркую окраску шелухе лука придает каротин. Каротин способствует укреплению всего организма, является профилактическим средством при сердечнососудистых и желудочно-кишечных заболеваний. Суточная норма потребления каротина составляет 15 мг.

В литературе практически полностью отсутствуют данные по химическому составу шелухи лука.

Целью данной работы является выявление содержания некоторых биологически активных веществ в шелухе лука.

Объектом исследования была шелуха репчатого лука.

### **Экспериментальная часть**

В настоящей работе использованы методы определения витаминов по Государственной фармакопее СССР [1] или авторские методики [3].

Для получения исходного раствора воздушно-сухое сырье исчерпывающе экстрагировали 70%-ным этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 2 часов. Соотношение растительного материала и экстрагента составляло 1:10. Установку накрывали негорючим плотным материалом во избежание разложения на свету получаемых образцов.

Для проведения хроматографического анализа параллельно готовили 2% - ные растворы рутина и кверцетина в 70%-ном этиловом спирте для сравнения.

**Определение суммы флавонолов.** Для определения суммы флавонолов отбирали 2 см<sup>3</sup> исходного спиртового раствора, добавляли 2 см<sup>3</sup> 2% -ного раствора AlCl<sub>3</sub> и 6 см<sup>3</sup> 5%- ного раствора ацетата натрия. В контрольную кювету вместо 2% -ного раствора AlCl<sub>3</sub> добавляли 2 см<sup>3</sup> воды. В случае помутнения растворов их отфильтровывали. Через 2,5 часа после начала реакции измеряли оптическую плотность на ФЭК-56М с синим светофильтром при 440 нм и с рабочей длиной кюветы 10мм.

Содержание суммы флавонолов (мг/100г в пересчете на рутин) находили по формуле

$$X = \frac{k \cdot (D - D_1) \cdot V \cdot p \cdot 100}{m}, \text{ где}$$

D – оптическая плотность исследуемого раствора;

D<sub>1</sub> – оптическая плотность контрольного раствора;

V – объем спиртовой вытяжки, см<sup>3</sup>

p – степень разведения;

m – масса сырья, г;

k - коэффициент перерасчета по калибровочной кривой, построенной по рутину (0,655).

Для определения качественного состава флавоноидов использовали метод восходящей хроматографии на пластинках «Silufol» в системах: 15% уксусная кислота, 60% уксусная кислота и бутанол – уксусная – вода (4:1:5).

Хроматограммы проявляли 2% хлоридом алюминия, при этом пятно окрашивалось в ярко-желтый цвет, что характерно для рутина и кверцетина. Судя по окраске пятен после обработки и определения значения R<sub>f</sub> (R<sub>f</sub> рутина = 0,59, R<sub>f</sub> кверцетина = 0,92) можно сделать вывод о наличии флавоноидов в шелухе лука. Следует отметить, что в системах 15% уксусной кислоты и 60% уксусной кислоты (как рекомендуется в некоторых методиках) не наблюдалось хроматографического разделения флавоноидов

Для проведения количественного анализа содержания рутина и кверцетина в исследуемом растительном сырье были проведены эксперименты по отдельному извлечению рутина.

**Извлечение рутина из растительного сырья.** Для анализа брали навеску 5 г шелухи лука и растирали в фарфоровой ступке в присутствии спирта. Растертую навеску переносили на воронку Бюхнера и экстрагировали спиртом до полного обесцвечивания остатка и стекающего экстракта. Объем фильтрата доводили спиртом до 100 см<sup>3</sup> и из этого объема отбирали для определения 25 см<sup>3</sup> в колбу Вюрца. Спирт отгоняли почти досуха и остаток в колбе обрабатывают малыми порциями диэтилового эфира до получения неокрашенного экстракта (для удаления кверцетина, каротиноидов и других эфирорастворимых веществ).

Эфирные извлечения объединяли. Спиртовый раствор рутина доводят 80%-м спиртом до 25 см<sup>3</sup>. Затем проводили колориметрический анализ на приборе ФЭК-56М с синим светофильтром в кювете с рабочей длиной 10 мм.

Содержание рутина находили по калибровочной кривой.

Расчет содержания рутина проводили по формуле:

$$\bar{\sigma} = \frac{k \cdot V \cdot V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3 \cdot m}, \text{ где}$$

x - количество рутина, мг/100г;

V - общий объем экстракта, см<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> - количество спиртового экстракта, взятого для работы (из общего объема), см<sup>3</sup>;

V<sub>2</sub> - объем спиртового экстракта рутина (после эфирной обработки), см<sup>3</sup>;

V<sub>3</sub> - объем раствора рутина, взятого для проведения цветной реакции, см<sup>3</sup>;

V<sub>4</sub> - конечный объем в цилиндре, см<sup>3</sup>;

m - масса навески, г.

В связи с тем, что рутин и кверцетин повышают биологическую активность витамина С, представляло интерес определить содержание витамина С в изучаемом растительном сырье.

**Определение витамина С.** Навеску (10г) экстрагировали раствором щавелевой кислоты, после чего отфильтровывали и доводили объем экстракта до 100 см<sup>3</sup> раствором той же кислоты. После фильтрования пипеткой отбирали 5 см<sup>3</sup> окрашенного экстракта в пробирки и туда же прибавляли 5 см<sup>3</sup> химически чистого хлороформа. Затем вытяжку оттитровывали раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола (краски) при осторожном перемешивании. При появлении первого розового окрашивания в слое хлороформа титрование считается законченным. Одновременно проводили такое же титрование контрольных проб с той разницей, что вместо экстракта в пробирки прибавляли смесь растворов соляной и щавелевой кислот в соотношении 1 : 5.

Количество аскорбиновой кислоты (x) в образце вычисляют по формуле:

$$x = \frac{100 \cdot n \cdot T \cdot V}{V_1 \cdot m}, \text{ где}$$

n - число см<sup>3</sup> краски (с вычетом поправки на титрование чистого растворителя), которая пошла на титрование экстракта;

T - титр краски по аскорбиновой кислоте;

V - общий объем вытяжки;

V<sub>1</sub> - число см<sup>3</sup> экстракта, взятого для титрования;

m - навеска материала.

Для определения содержания каротиноидов в исследуемом растительном сырье применен хроматографический метод, разработанный Д.М.Сапожниковым.

**Определение каротиноидных пигментов.** Для анализа отбирали пробу 5 г измельченного сырья. Навеску помещали в стеклянный бюкс и заливали 10 см<sup>3</sup> ацетона.

Бюкс со смесью убирали в темное место. Затем навеску растирали с ацетоном, добавив на кончике скальпеля соду. Растертую массу переносили на воронку Бюхнера и ацетоном извлекали пигменты до полного обесцвечивания пробы. Промывание и фильтрование проводили с отсасыванием. О конце извлечения говорит бесцветный стекающий фильтрат. Измеряли объем полученной вытяжки.

Затем 2 см<sup>3</sup> экстракта, наносили на хроматографическую бумагу (марки "С" Ленинградской бумажной фабрики им. Володарского, полоски шириной 15 см, высотой 25 см) на расстоянии 4 см от нижнего края вдоль ширины бумаги. В процессе нанесения вытяжки хроматографическую бумагу, предохраняя от света. После подсушки хроматограмму помещали в затемненный сосуд, на дно которого наливали петролейный эфир слоем 2-3 см. В течение 30-40 мин полоска каротина поднимется в верхнюю часть хроматограммы. После этого хроматограмму высушивали на воздухе, полоску каротина вырезали, измельчали, элюировали небольшими порциями ацетона (по 1 см<sup>3</sup>), учитывая объем. Раствор колориметрировали на ФЭК-56М (светофильтр синий, кювета 10 мм) против контрольного раствора - ацетона.

### **Обсуждение результатов**

В результате проведенной работы получены экстракты шелухи лука. Данные экстракты были изучены с целью определения содержания в них биологически активных веществ: рутина, кверцетина, витамина С и каротина. Эти вещества являются важными компонентами в ежедневном рационе питания человека.

Результаты анализа содержания биологически активных веществ шелухи лука приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Содержание биологически активных веществ шелухи лука**

<b>Наименование БАВ</b>	<b>Содержание в шелухе лука, мг/100 г</b>
Рутин	400
Кверцетин	3652
Витамин С	3,5
Каротин	8285

Из данных таблицы видно, что содержание БАВ достаточно высокое. Так, например, по содержанию каротина шелуха лука занимает второе место после признанного лидера - моркови. Кверцетин, содержание которого примерно 4%, является не только безвредным, но и целебным природным красителем. Им можно подкрашивать, например, бульоны для придания красивого золотистого цвета. Рутин и витамин С совместным присутствием в шелухе лука, взаимно усиливают действие друг друга. Однако, следует отметить, что содержание витамина С в исследуемом образце невелико, что, видимо, связано с длительным периодом хранения. Витамин С при этом разрушается.

### **Выводы**

1. Проведено изучение химического состава данного растительного сырья хроматографическими и колориметрическими методами.

2. Обнаружено, что в составе экстракта шелухи лука содержатся важные биологически активные вещества: рутин, кверцетин, витамин С и каротин.

Таким образом, исследованное растительное сырье представляет интерес для практического извлечения ценных биологически активных веществ, так как в настоящее время, несмотря на широкое использование лука в пищевом производстве, шелуха лука идет в отход.

### **Библиографический список**

1. Государственная фармакопея СССР XI изд. М., 1987.
2. Шестакова Л.В., Собчак Р.О., Зибарева Л.Н. Рутин и кверцетин в некоторых видах рода *GALIUM* L. В сб. Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных регионов: настоящее, прошлое, будущее : материалы второй

международной конференции, 20-24 сентября 2010 г. - Горно-Алтайск : РИО ГАГУ, 2010. – С.283-285.

3. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н.Способ получения кверцетина (патент РФ № 2182906).- 27.05.2002.

### **Определение содержания биологически активных компонентов в шелухе лука**

Несомненно, лук известен, конечно, всем. О его полезных целительных свойствах знали еще до нашей эры. Его широко применяют в кулинарии, косметологии, медицине. Однако, беря луковицу в руки, мы стараемся быстрее ее очистить от внешнего ряда шелухи и сразу выбрасываем ее в мусорное ведро. Проблема заключается в том, что не всем известно о полезных свойствах луковой шелухи.

Луковая шелуха отличается богатым составом различных биологически активных компонентов. Среди них можно, в первую очередь, отметить рутин (или витамин Р).

Витамин Р (рутин) участвует в окислительно-восстановительных реакциях и стимулирует тканевое дыхание, а также регулирует проницаемость капилляров. Такое действие витамина Р взаимосвязано с витамином С, что обусловило создание медицинских препаратов, улучшающих состояние стенок кровеносных сосудов, регулирующих кислотообразующую функцию желудка, процессы желчеобразования, скорость восстановительных реакций в организме. Витамин Р впервые выделен из кожуры лимона в 1936 г. венгерским биохимиком А. Сент-Дьердьи.

Химическая формула рутина  $C_{27}H_{30}O_{16}$ , молекулярная масса 610,52 г/моль

Это сильнейший антиоксидант, биофлавоноид, состоящий из дисахарида и кверцетина. Человек нуждается в повседневном его употреблении, суточная потребность рутина составляет от 20 до 50 мг в сутки.

Исследования показали, что в луковой шелухе содержится антиоксидант, бифлавоноид – кверцетин.

Кверцетин (3,5,7,3'4'-Пентаоксифлавоны) – это натуральное биологически активное вещество, относится к группе витамина Р, является агликоном рутина. Химическая формула  $C_{15}H_{10}O_7$ , молярная масса 302,236 г/моль, находится в виде жёлтых кристаллов, его плотность - 1,799 г/см<sup>3</sup>.

Кверцетин является противовоспалительным, бактерицидным, иммуностимулирующим и противоаллергическим средством, улучшает эластичность и упругость кровеносных сосудов, предотвращает инфаркты и инсульты. Кроме того, согласно научным исследованиям, кверцетин останавливает развитие онкологических опухолей и усиливает действие витамина С. Суточная потребность в аскорбиновой кислоте в зависимости от интенсивности труда и возраста составляет для мужчин 64-108 мг и для женщин 55-79 мг. Рекомендуемые нормы получения кверцетина у сутки -250 мг (по данным Роспотребнадзора за 2008 г.)

Яркую окраску шелухе лука придает каротин. Каротин способствует укреплению всего организма, является профилактикой сердечнососудистых и желудочно-кишечных заболеваний. Суточная норма потребления каротина составляет 15 мг.

В литературе практически полностью отсутствуют данные по химическому составу шелухи лука.

Целью данной работы является выявление содержания некоторых биологически активных веществ в шелухе лука.

Объектом исследования была шелуха репчатого лука.

#### **Экспериментальная часть**

В настоящей работе использованы методы определения витаминов по Государственной фармакопее СССР [1] или авторские методики [3].

Для получения исходного раствора воздушно-сухое сырье исчерпывающе экстрагировали 70%-ным этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 2 часов. Соотношение растительного материала и экстрагента составляло 1:10. Установку накрывали негорючим плотным материалом во избежание разложения на свету получаемых образцов.

Для проведения хроматографического анализа параллельно готовили 2% - ные растворы рутина и кверцетина в 70%-ном этиловом спирте для сравнения.

**Определение суммы флавонолов.** Для определения суммы флавонолов отбирали 2 см<sup>3</sup> исходного спиртового раствора, добавляли 2 см<sup>3</sup> 2% -ного раствора AlCl<sub>3</sub> и 6 см<sup>3</sup> 5%- ного раствора ацетата натрия. В контрольную кювету вместо 2% -ного раствора AlCl<sub>3</sub> добавляли 2 см<sup>3</sup> воды. В случае помутнения растворов их отфильтровывали. Через 2,5 часа после начала реакции измеряли оптическую плотность на ФЭК-56М с синим светофильтром при 440 нм и с рабочей длиной кюветы 10мм.

Для определения качественного состава флавоноидов использовали метод восходящей хроматографии на пластинах «Silufol» в системах: 15% уксусная кислота, 60% уксусная кислота и бутанол – уксусная – вода (4:1:5).

Хроматограммы проявляли 2% хлоридом алюминия, при этом пятно окрашивалось в ярко-желтый цвет, что характерно для рутина и кверцетина. Судя по окраске пятен после обработки и определения значения  $R_f$  ( $R_{f \text{ рутина}} = 0,59$ ,  $R_{f \text{ кверцетина}} = 0,92$ ) можно сделать вывод о наличии флавоноидов в шелухе лука. Следует отметить, что в системах 15% уксусной кислоты и 60% уксусной кислоты (как рекомендуется в некоторых методиках) не наблюдалось хроматографического разделения флавоноидов

Для проведения количественного анализа содержания рутина и кверцетина в исследуемом растительном сырье были проведены эксперименты по отдельному извлечению рутина.

**Извлечение рутина из растительного сырья.** Для анализа брали навеску 5 г шелухи лука и растирали в фарфоровой ступке в присутствии спирта. Растертую навеску переносили на воронку Бюхнера и экстрагировали спиртом до полного обесцвечивания остатка и стекающего экстракта. Объем фильтрата доводили спиртом до 100 см<sup>3</sup> и из этого объема отбирали для определения 25 см<sup>3</sup> в колбу Вюрца. Спирт отгоняли почти досуха и остаток в колбе обрабатывают малыми порциями диэтилового эфира до получения неокрашенного экстракта (для удаления кверцетина, каротиноидов и других эфирорастворимых веществ).

Эфирные извлечения объединяли. Спиртовый раствор рутина доводят 80<sup>0</sup>-м спиртом до 25 см<sup>3</sup>. Затем проводили колориметрический анализ на приборе ФЭК-56М с синим светофильтром в кювете с рабочей длиной 10 мм.

В связи с тем, что рутин и кверцетин повышают биологическую активность витамина С, представляло интерес определить содержание витамина С в изучаемом растительном сырье.

**Определение витамина С.** Навеску (10г) экстрагировали раствором щавелевой кислоты, после чего отфильтровывали и доводили объем экстракта до 100 см<sup>3</sup> раствором той же кислоты. После фильтрования пипеткой отбирали 5 см<sup>3</sup> окрашенного экстракта в пробирки и туда же прибавляли 5 см<sup>3</sup> химически чистого хлороформа. Затем вытяжку оттитровывали раствором 2,6-дихлорфенолиндофенола (краски) при осторожном перемешивании. При появлении первого розового окрашивания в слое хлороформа титрование считается законченным. Одновременно проводили такое же титрование контрольных проб с той разницей, что вместо экстракта в пробирки прибавляли смесь растворов соляной и щавелевой кислот в соотношении 1 : 5.

Для определения содержания каротиноидов в исследуемом растительном сырье применен хроматографический метод, разработанный Д.М.Сапожниковым.

**Определение каротиноидных пигментов.** Для анализа отбирали пробу 5 г измельченного сырья. Навеску помещали в стеклянный бюкс и заливали 10 см<sup>3</sup> ацетона.

Бюкс со смесью убирали в темное место. Затем навеску растирали с ацетоном, добавив на кончике скальпеля соду. Растертую массу переносили на воронку Бюхнера и ацетоном извлекали пигменты до полного обесцвечивания пробы. Промывание и фильтрование проводили с отсасыванием. О конце извлечения говорит бесцветный стекающий фильтрат. Измеряли объем полученной вытяжки.

Затем 2 см<sup>3</sup> экстракта, наносили на хроматографическую бумагу (марки "С" Ленинградской бумажной фабрики им. Володарского, полоски шириной 15 см, высотой 25 см) на расстоянии 4 см от нижнего края вдоль ширины бумаги. В процессе нанесения вытяжки хроматографическую бумагу, предохраняя от света. После подсушки хроматограмму помещали в затемненный сосуд, на дно которого наливали петролейный эфир слоем 2-3 см. В течение 30-40 мин полоска каротина поднимется в верхнюю часть хроматограммы. После этого хроматограмму высушивали на воздухе, полоску каротина вырезали, измельчали, элюировали небольшими порциями ацетона (по 1 см<sup>3</sup>), учитывая объем. Раствор колориметрировали на ФЭК-56М (светофильтр синий, кювета 10 мм) против контрольного раствора - ацетона.

### **Обсуждение результатов**

В результате проведенной работы получены экстракты шелухи лука. Данные экстракты были изучены с целью определения содержания в них биологически активных веществ: рутина, кверцетина, витамина С и каротина. Эти вещества являются важными компонентами в ежедневном рационе питания человека.

Результаты анализа содержания биологически активных веществ шелухи лука приведены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание биологически активных веществ шелухи лука

<b>Наименование БАВ</b>	<b>Содержание в шелухе лука, мг/100 г</b>
Рутин	400
Кверцетин	3652
Витамин С	3,5
Каротин	8285

Из данных таблицы видно, что содержание БАВ достаточно высокое. Так, например, по содержанию каротина шелуха лука занимает второе место после признанного лидера - моркови. Кверцетин, содержание которого примерно 4%, является не только безвредным, но и целебным природным красителем. Им можно подкрашивать, например, бульоны для придания красивого золотистого цвета. Рутин и витамин С совместным присутствием в шелухе лука, взаимно усиливают действие друг друга. Однако, следует отметить, что содержание витамина С в исследуемом образце невелико, что, видимо, связано с длительным периодом хранения. Витамин С при этом разрушается.

### **Выводы**

1. Проведено изучение химического состава данного растительного сырья хроматографическими и колориметрическими методами.

2. Обнаружено, что в составе экстракта шелухи лука содержатся важные биологически активные вещества: рутин, кверцетин, витамин С и каротин.

Таким образом, исследованное растительное сырье представляет интерес для практического извлечения ценных биологически активных веществ, так как в настоящее время, несмотря на широкое использование лука в пищевом производстве, шелуха лука идет в отход.

### **Литература**

3. Государственная фармакопея СССР XI изд. М., 1987.
4. Шестакова Л.В., Собчак Р.О., Зибарева Л.Н. Рутин и кверцетин в некоторых видах рода *GALIUM* L. В сб. Биоразнообразие, проблемы экологии Горного Алтая и сопредельных регионов: настоящее, прошлое, будущее : материалы второй

международной конференции, 20-24 сентября 2010 г. - Горно-Алтайск : РИО ГАГУ, 2010. – С.283-285.

5. Левданский В.А., Полежаева Н.И., Кузнецов Б.Н.Способ получения кверцетина (патент РФ № 2182906)